

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-84866

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl.⁵
H 01 L 21/304
B 08 B 3/10

識別記号 3 4 1 L
T 8831-4M
Z 2119-3B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-236845

(22)出願日 平成4年(1992)9月4日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 斎藤 昭男

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(72)発明者 太田 勝啓

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(72)発明者 伊藤 晴夫

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 異物付着防止方法

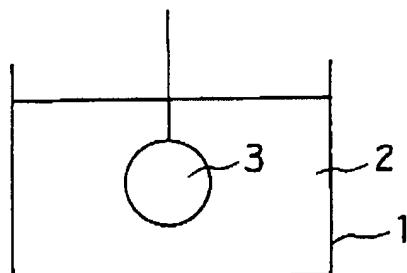
(57)【要約】

【目的】半導体ウェハ等の基板の表面に形成される集積回路の高密度化に伴い、より微小な異物が歩留まり向上の障害となっている。特にフッ酸水溶液中での付着が問題となっており、本発明ではフッ酸中での異物付着を防止する技術の提供を目的とする。

【構成】フッ酸水溶液中で異物や基板のゼータ電位を低くできる物質、特にアニオン性界面活性剤を臨界ミセル濃度以下で添加する。

【効果】半導体装置等のエレクトロニクス部品の歩留まりを高めることができる。

1



【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ酸水溶液中に存在する微粒子のゼータ電位（液中における表面電位）を制御できる物質を、該溶液中に10⁻⁷～10⁻⁵モル／1の範囲の添加量で添加することを特徴とする異物付着防止方法。

【請求項2】請求項1記載のフッ酸水溶液中に存在する微粒子のゼータ電位を制御できる物質がアニオン性界面活性剤であることを特徴とする異物付着防止方法。

【請求項3】請求項2記載のアニオン性界面活性剤を臨界ミセル濃度以下の濃度で添加することを特徴とする異物付着防止方法。

【請求項4】Siウェハ等の基板を浸漬した際、該基板への異物付着が防止あるいは低減されるようアニオン性界面活性剤を添加したことを特徴とするフッ酸水溶液。

【請求項5】Siウェハ等の基板を浸漬した際、該基板への異物付着が防止あるいは低減されるようアニオン性界面活性剤を臨界ミセル濃度以下で添加したことを特徴とするフッ酸水溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造工程等において、半導体ウェハ等半導体基板の表面を清浄にする洗浄技術に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ウェハ等の基板の表面に形成される集積回路は、近年ますます集積度が増加しており、パターンの線幅が微細化してきている。最小加工寸法は16MDRAMで0.5μm、64MDRAMで0.3μmであり、その製造工程において微小な異物が製品の品質や歩留まりを低下させている。

【0003】近年のクリーンルーム等の進歩により半導体集積回路を製造する環境は非常に清浄なものとなってきているが、プロセスで発塵する異物（微粒子）の数はまだまだ多く、異物を原因とする製品不良は全不良の半分以上を占めている。基板表面を洗浄する手段として、アルシーエーレビュー31（1970年）第187頁から206頁【RCA Review, 31 (1970) P. 187～206】で述べられているように、アンモニア水あるいは塩酸等の酸と過酸化水素水の混合物を80°C程度に加熱し、これにウェハを浸漬する方法（RCA洗浄）が一般に行なわれている。この方法は異物除去能力が高いため広く用いられているが、洗浄後Siウェハ表面に自然酸化膜が残るため、製造工程によってはフッ化水素酸（フッ酸）の水溶液にウェハを浸漬して自然酸化膜を除去する処理を加えなければならない。すなわち集積回路の製造工程の多くでは、RCA洗浄+フッ酸洗浄という形でウェハの前洗浄を行なってい

る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】フッ酸水溶液中では異物の付着が起きやすいため、前記RCA洗浄によりSiウェハ上の付着異物を除去しても、引き続き行なわれるフッ酸洗浄で再び異物が付着してしまうという現象がしばしば見られる。フッ酸洗浄中に付着する異物は、ウェハ裏面に付着していた異物が脱離する等種々の要因でフッ酸水溶液中にもたらされたものである。

【0005】従って、半導体集積回路等の半導体装置を高い歩留りで製造するためには、フッ酸水溶液中の異物付着を防止あるいは低減することが不可欠である。

【0006】本発明の目的はフッ酸水溶液中での異物付着を防止あるいは低減できる技術を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はフッ酸水溶液中に異物や基板のゼータ電位を制御する物質を添加することにより、基板への異物付着を防止するものである。特にアニオン性界面活性剤を臨界ミセル濃度以下で添加することにより、フッ酸水溶液中での異物付着を低減することができる。

【0008】

【作用】フッ酸水溶液中で異物付着が起きやすいのは、異物および基板のゼータ電位の絶対値が小さくなっているためであり、特願平1-210188で述べた異物付着メカニズムにより説明することができる。ここでゼータ電位について簡単に述べる。空気中で帯電していないとも、ほとんどの異物あるいは基板は水溶液中で負に帯電するという性質がある。（ただしアルミナ等正に帯電しているものも存在する。）この際の異物あるいは基板の表面電位をゼータ電位と言う。帯電のメカニズム等詳細については、例えば北原文雄著「分散、乳化系の化学」（工学図書S54年）を参照されたい。

【0009】フッ酸水溶液中ではSi粒子、Si基板ともゼータ電位の絶対値は小さくなってしまっており（ゼロに近づいており）、このため異物、基板間の静電気反発力が低下してしまうため、異物が付着しやすくなると考えられる。本発明はフッ酸水溶液中にアニオン性界面活性剤を添加することにより、異物や基板のゼータ電位を低くする（絶対値を大きくする）というものである。そのために異物、基板間の静電気反発力が増大し異物の付着が防止あるいは低減されるものと考えられる。

【0010】検討に用いたアニオン性界面活性剤を表1に示す。

【0011】

【表1】

【表1】

No. 1	$C_{12}H_{25}OSO_3NH_4$
2	$C_8H_{17}OSO_3NH_3CH_2CH_2OH$
3	$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_3OSO_3NH(CH_2CH_2OH)_3$
4	$(C_{12}H_{25} \sim C_{14}H_{29})(OCH_2CH_2)_3OSO_3Na$
5	$C_6H_{19}-\text{C}_6H_5-(OCH_2CH_2)_6OSO_3Na$
6	$C_{12}H_{25}-\text{C}_6H_5-SO_3NH(CH_2CH_2OH)_3$

* $C_{12}H_{25}-$, $C_{13}H_{27}-$, $C_{14}H_{29}-$ の混合物

【0012】アニオン性界面活性剤は疎水部（主として炭化水素から成る）、親水部（硫酸基、スルホン酸基等から成る）、対カチオン（ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、アミノエタノールイオン等）の3つの要素からなり、それぞれ異なった組み合わせのものを検討に用いた。

【0013】アニオン性界面活性剤を超純水中あるいは20 フッ酸水溶液中（HF : H₂O = 1 : 99）に添加した場合のSi粒子のゼータ電位変化を表2に示す。

【0014】

【表2】

【表2】

界面活性剤	超純水中						HF中 [#]
	10^{-1} モル/1	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	
No. 1	-48	-52	-53	-55	-70	-75	-20
2	-47	-47	-51	-57	-57	-80	-21
3	-47	-49	-51	-52	-53	-53	-19
4	-49	-52	-54	-57	-55	-56	-20
5	-45	-46	-46	-52	-51	-48	-18
6	-46	-48	-55	-63	-80	-78	-21
添加せず	-45						-8

(単位mV)

*HF : H₂O = 1 : 99 (容積比)

【0015】表2における界面活性剤の種類はそのNo. が表1で示したものに対応する。(以下の表においても同様である。) アニオン性界面活性剤を添加することによりSi粒子のゼータ電位が低くなることが示されている。すなわち特願平1-210188で述べた異物付着メカニズムによれば、このようなアニオン性界面活性剤を添加したフッ酸水溶液中では異物付着が防止あるいは低減されると考えられる。

【0016】またアニオン性界面活性剤の添加量を多くするに従い、ゼータ電位の絶対値は大きくなっているが、ある濃度以上の添加で飽和あるいは逆転している。これはアニオン性界面活性剤をその臨界ミセル濃度(界面活性剤分子が会合してしまう濃度)以上加えるとSi粒子に付着する界面活性剤の量が減少してしまうために起こるものと考えられる。表2ではゼータ電位の添加量依存性を超純水中でのデータで示しているが、フッ酸中でもゼータ電位の値自体は異なるが同様の添加量依存性を示すものと考えられる。

【0017】アニオン性界面活性剤の添加量については、液中のイオン濃度についても考慮しなければならない。特願平1-210188で述べたように液中のイオン濃度が高くなると基板への異物付着が多くなる。従つ

て、アニオン性界面活性剤をフッ酸水溶液のイオン濃度以上に添加することはできない。なぜなら、異物、基板のゼータ電位を低くできても、イオン濃度が高くなってしまうため、異物付着数は逆に増大することが予想されるためである。通常の半導体製造工程で用いられているフッ酸の濃度は容積比でHF : H₂O = 1 : 99やHF : H₂O = 1 : 19などであり、イオン濃度としては 10^{-3} モル/1程度である。従って、添加できるアニオン性界面活性剤の濃度は 10^{-3} ~ 10^{-2} モル/1程度までであり、明らかに臨界ミセル濃度以下の添加に限られる。

【0018】ここでは、Si粒子のゼータ電位測定値を示したが、ゼータ電位は粒子径によらず一定であることが知られており、従ってSiウエハのゼータ電位もアニオン性界面活性剤を添加することで、低くなっていると考えられる。また、Si粒子以外の粒子についても、表3に示すようにアニオン性界面活性剤を添加することで、ゼータ電位の値を低くすることができる。(超純水中での測定値。界面活性剤は 10^{-3} モル/1添加。)

【0019】

【表3】

【表3】

微粒子 界面 活性剤	S i O ₂	S i N x	A l	C r	F e	C u	W
No. 1	- 5 0	- 5 1	+ 3 0	- 1 5	- 3 4	- 2 6	- 6 0
2	- 4 8	- 5 2	+ 3 2	- 1 6	- 3 3	- 2 6	- 6 1
3	- 4 8	- 5 0	+ 3 0	- 1 6	- 3 3	- 2 7	- 5 9
4	- 5 0	- 5 3	+ 2 7	- 1 8	- 3 1	- 2 5	- 6 3
5	- 5 0	- 5 0	+ 3 1	- 1 5	- 3 2	- 2 4	- 6 2
6	- 5 2	- 5 4	+ 2 6	- 1 6	- 3 5	- 2 7	- 6 5
添加せず	- 3 8	- 4 1	+ 4 5	- 5	- 2 2	- 1 5	- 5 2

(単位: mV)

【0020】本発明の実施例では表1に示したアニオン性界面活性剤を用いて検討しているが、表1に示したものは親水部、疎水部、対カチオンとしてそれぞれ異なる要素から成っている。従って、それらの組合せが異なるものでも、もちろん本発明の効果は期待でき、また全く新しい構造のアニオン性界面活性剤でも、フッ酸中で異物、基板のゼータ電位を制御できるものであれば、本発明は有効である。

【0021】

【実施例】以下本発明の実施例を図を用いて説明する。

【0022】(実施例1) 図1に示すごとく洗浄槽1に容積比でHF:H₂O=1:99溶液2(フッ酸は市販の50%濃度のものを用いた)を調整した。

【0023】次にアニオン性界面活性剤を所定量添加した。用いたアニオン性界面活性剤の添加量を表4に示す。

【0024】

【表4】

【表4】

界面活性剤	添加量 (モル/1)	異物付着数(実施例1)			異物付着数(実施例2)		
		浸漬時間 5分	15分	25分	浸漬時間 5分	15分	25分
No. 1	10 ⁻⁴	370	520	740	350	400	610
2	10 ⁻⁴	410	540	700	390	490	680
3	10 ⁻⁷	900	1200	1550	—	—	—
	10 ⁻⁶	410	560	810	300	450	520
	10 ⁻⁵	490	550	770	270	410	530
	10 ⁻³	440	550	700	320	390	480
4	10 ⁻⁴	350	560	780	360	500	700
5	10 ⁻⁴	400	550	710	310	460	600
6	10 ⁻⁴	380	470	750	310	450	680
添加せず	—	1320	1530	1710	—	—	—

*(個/ウエハ)

【0025】付着防止効果を検証するためモデル異物を用いた。モデル異物としては実際の製造工程でよく見られるSi粒子を用いた。粒径0.5~1.5μmのSi粒子を6×10⁶個/m³の濃度で洗浄槽中に分散させた。5インチSiウエハ3を5, 15, 25分間浸漬した後、液中より引き上げ水洗しスピナにより乾燥させ、異物検査装置を用いて付着異物数を測定した。得られた結果の一例を図2に示す。

【0026】アニオン性界面活性剤を添加していない比較例では、浸漬時間とともに異物付着数は直線的に増加している。アニオン性界面活性剤を添加することにより付着異物数が著しく減少した。他のアニオン性界面活性剤についても同様の結果が得られ、結果を表4にまとめ

た。いずれの界面活性剤を用いても異物付着数は1/3程度となり本発明の効果が実証された。アニオン性界面活性剤の添加量については、10⁻⁷モル/1から10⁻³モル/1程度の添加量において有効であると考えられる。No. 3以外の界面活性剤についても表2に示したゼータ電位の変化より同様であると考えられる。

【0027】(実施例2)実施例1と同様にアニオン性界面活性剤を添加したフッ酸水溶液中に浸漬したウエハを2-アミノエタノールを10⁻³モル/1添加した超純水中で1分間リーンスした後、水洗しスピナにより乾燥させ、異物検査装置を用いて付着異物数を測定した。2-アミノエタノール水溶液でのリーンスを加えたのは以下の理由による。アニオン性界面活性剤を添加したフッ酸

中に浸漬したSiウェハはぬれ性が良いために溶液をはじかず、汚染液がウェハに付着してくる。このため、2-アミノエタノールを添加していない超純水で水洗をおこなうと、この汚染液よりの異物がウェハに付着する可能性がある。しかし、特願平2-219710で述べたように2-アミノエタノールを微量添加することで異物付着が防止されるため、付着してきた汚染液よりの異物付着を防止できるものと考えられる。

*

*【0028】得られた結果を表4に示す。2-アミノエタノールを添加した超純水中でのリーンを行なわない場合に比べ、異物付着数は若干の低下を示した。

【0029】(実施例3) RCA洗浄をほどこしたSiウェハを用いて実施例1と同様の検討を行なった。得られた結果を表5に示す。

【0030】

【表5】

【表5】

界面活性剤	添加量 (モル/l)	異物付着数(個/ウェハ)		
		浸漬時間	5分	15分
No. 1	10^{-5}	430	550	710
	10^{-4}	420	520	710
2	10^{-4}	390	530	690
3	10^{-5}	420	560	720
	10^{-4}	400	550	700
4	10^{-4}	410	540	690
5	10^{-4}	420	560	720
6	10^{-4}	420	520	740
添加せず	—	1250	1490	1660

【0031】アニオン性界面活性剤を添加しない比較例に比べ付着異物数が著しく減少した。従って、本発明は実際の製造工程で広く用いられているRCA洗浄+フッ酸洗浄の組み合わせでも有効であることが実証された。

【0032】(実施例4) 図1に示すごとく洗浄槽1にHF:H₂O=1:19溶液2を調整しアニオン性界面

活性剤を添加し、実施例1と同様の検討を行なった。表6に示すように、アニオン性界面活性剤を添加することにより異物付着数が著しく減少した。

【0033】

【表6】

【表6】

界面活性剤	添加量 (モル/1)	異物付着数(実施例4)			異物付着数(実施例5)		
		浸漬時間 5分	15分	25分	浸漬時間 5分	15分	25分
No. 1	10^{-5}	980	1380	1610	—	—	—
	10^{-4}	950	1210	1540	820	1020	1330
2	10^{-4}	1010	1300	1550	990	1280	1540
3	10^{-5}	910	1200	1540	—	—	—
	10^{-4}	900	1190	1520	810	990	1380
4	10^{-4}	890	1150	1400	790	980	1250
5	10^{-4}	920	1190	1510	850	1000	1280
6	10^{-4}	940	1250	1580	800	990	1300
添加せず	—	1980	2550	3200	—	—	—

〃(個/ウェハ)

【0034】(実施例5)実施例2と同様に2-アミノエタノールを微量添加した超純水での rins を加えた結果を表6に示す。異物付着数は実施例4に比べ若干の低下を示した。

【0035】(実施例6)図2に示すようにSiウェハ3上に熱酸化膜4、レジスト5を形成した後、リソグラフィにより孔部6を形成した。

【0036】熱酸化膜4をHF : H₂O = 1 : 9.9にアニオン性界面活性剤No. 3を10⁻⁴モル/1添加した溶液でエッティングした。界面活性剤を添加しない比較例に比べ、均一にエッティングされることがわかった。

【0037】実施例6では熱酸化膜が均一にエッティングできるという本発明の別の効果が示された。

【0038】(実施例7)本発明を実施するための洗浄システムの一例を図4に示す。

【0039】超純水製造部で製造された超純水と所定量のフッ酸およびゼータ電位制御物質が洗浄槽にて混合さ

れ、Siウェハ搬送系から洗浄槽に運ばれるSiウェハの洗浄に用いられる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、フッ酸水溶液中での異物付着を防止することができるため、半導体装置等のエレクトロニクス部品の歩留まりを高めることができ、低成本で上記製品を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を説明する図である。

【図2】本発明の実施例で得られた結果を示す図である。

【図3】本発明の実施例を説明する図である。

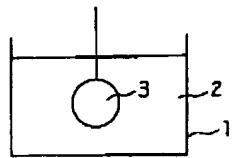
【図4】本発明による洗浄システムの一例を示す図である。

【符号の説明】

1…洗浄槽、2…洗浄液、3…Siウェハ、4…熱酸化膜、5…レジスト、6…孔部。

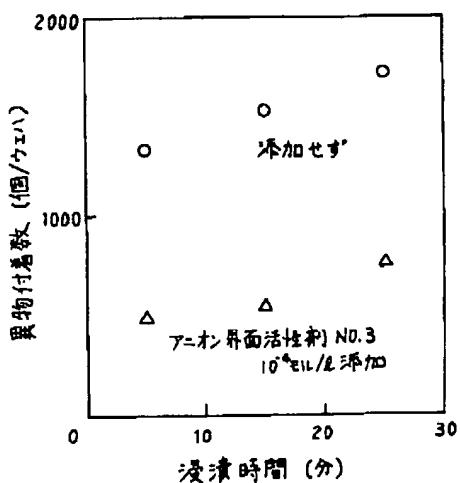
【図1】

図 1



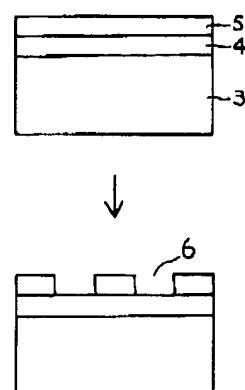
【図2】

図 2



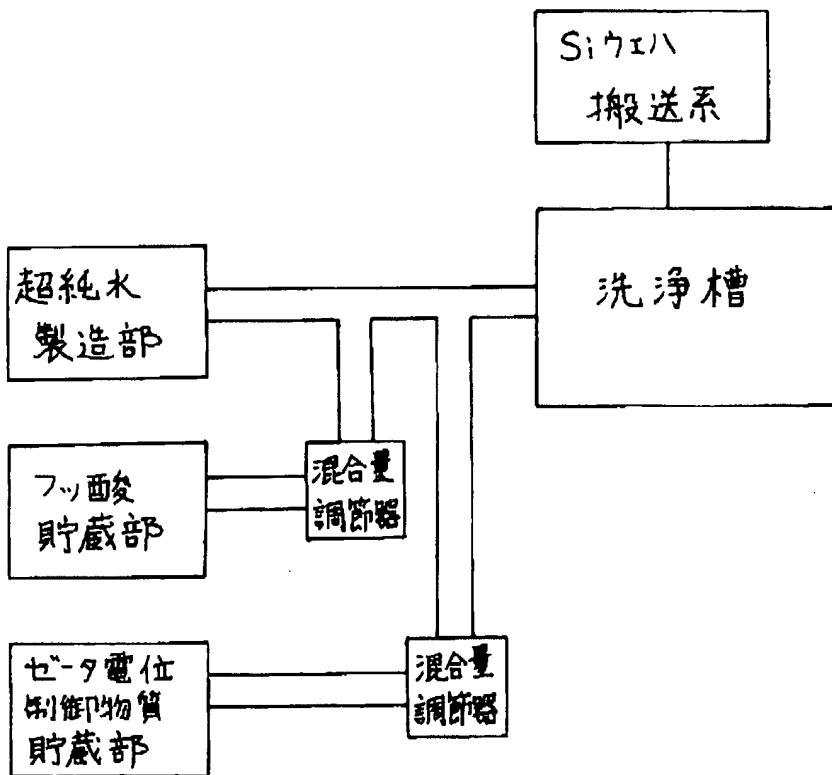
【図3】

図 3



【図4】

図 4



フロントページの続き

(72)発明者 岡 齊
横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立
製作所生産技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.